

AP20 Rec'd PCT/PTO 08 JUN 2006

明 細 書

ホトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法

技術分野

- [0001] 本発明は、リソグラフィーによる半導体集積回路のパターニングに用いられるホトレジスト組成物および該組成物を用いたレジストパターン形成方法に関する。詳しくは、特にF₂エキシマレーザー光を用いた微細パターニングにおける、解像性、パターン形成性などのレジスト特性を向上させたホトレジスト組成物および該組成物を用いたレジストパターン形成方法に関するものである。本願は、2003年12月8日に出願された特願2003-409500号に対し優先権を主張し、その内容をここに援用する。

背景技術

- [0002] 周知のように、リソグラフィーでは、実現しようとする半導体集積回路パターンの陰画または陽画パターンを反映したマスクを介して、短波長光を積層半導体基板上に塗布したホトレジスト層に照射(露光)する。この際ホトレジスト層に用いられるホトレジスト組成物は、照射光に反応してアルカリに対して不溶化(ネガ)もしくは溶解可能(ポジ)になる感光性ポリマーを主成分として含有している。上述したパターン光の照射後、露光によるレジスト層の反応を確実にするための加熱(post exposure bake、以下「PEB」と略すことがある)を行う。続いて、現像して溶解可能な部分が除去されることにより、実現しようとする回路パターンを正確に反映したホトレジストパターン層を積層半導体基板上に形成する。この後、パターン化したホトレジスト層を加熱(post bake)により十分に硬化させて次工程のエッチングへの耐性を持たせることもある。エッチング工程では、パターン化したホトレジスト層をマスクとして積層半導体基板の表面層あるいは上部層をパターンに沿ってドライエッチングする。

- [0003] このような工程を経て半導体集積回路のパターニングが行なわれることから、ホトレジスト組成物に第一に要求される特性は、まず微細なパターンを形成する特性、すなわち、解像性である。そこで、ArFエキシマレーザー光によるリソグラフィーにおいては、解像力、露光マージンの優れたポジ型レジスト組成物が提案されている(例えば、特許文献1参照)。

[0004] ところで現在、さらなる超微細なレジストパターンを得るための研究が行なわれている。中でも F_2 エキシマレーザーを用いたリソグラフィーは、将来の65nm以下の微細加工技術を担うものとして注目されている。

[0005] この次世代の光源となる F_2 エキシマレーザー光に用いるホトレジスト組成物においても、当然解像性が求められる。解像性を得るためにはレジスト層の表面部分ばかりでなく基板側の底面部分にまでパターン照射光が届き、照射部分のレジスト層を底面部分まで十分に感光させることができるような「照射光に対する透明性」を有することが必要である。すなわち、高い解像性を得るためには、 F_2 エキシマレーザー光の主要スペクトルである157nmに高い透明性が必要となる。

[0006] そこで、現在、ホトレジスト組成物を提供する技術分野では、フッ素原子(F)を導入することによって、波長157nmを主要スペクトルとする照射光に対する透明性を確保するとともに、露光後の現像特性を左右するアルカリ可溶性や、パターン転写解像性、そして耐エッチング性といったレジスト性能を兼ね備えた新規なポリマーの開発が進められている。

[0007] 特許文献1:特開2002-341539号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 現在、上記フッ素原子(F)を導入したポリマーにおいては、従来からKrFやArFレジスト組成物に用いられている酸発生剤として公知である、フッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩を用いてレジスト組成物が調製されている。しかしながら、このレジスト組成物を使用した場合、 F_2 エキシマレーザーを用いて露光すると微細なレジストパターンは形成できるが、例えばレジストパターンのトップ部分が丸くなる等、レジストパターンの形状は不十分であった。

[0009] ここで「解像性(解像度、解像力)」とは、微細なパターンを形成する能力をいい、「パターン形状」とは、形成されたパターンの形状をいうため、それらの指す意味内容は全く異なっている。そこで、新規なレジスト組成物を提供するためには、解像性とパターン形状性の双方を満たす必要があり、開発においては双方の検証が必須となる。

[0010] 本発明は、上記に鑑みてなされたものであって、 F_2 エキシマレーザー光を用いた微細パターン形成という未達成技術を提供するものである。すなわち、本発明の課題は、高解像性を維持しつつ、レジストパターンの形状の改善、すなわち、矩形性および膜減りを改善したホトレジスト組成物を提供することにある。

課題を解決するための手段

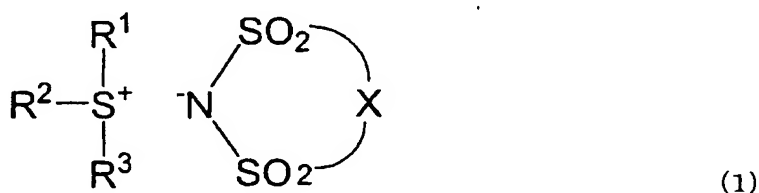
[0011] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を進めたところ、特定のフッ素原子(F)を導入したポリマーと特定の酸発生剤とを組み合わせることによって上記課題を解決するに至った。

[0012] すなわち、本願第1の発明は、

(A) (i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分と、

(B) 下記、一般式(1)

[化1]



[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2〜6のアルキレン基を表し； R^1 〜 R^3 は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 R^1 〜 R^3 のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

で表される少なくとも1種のスルホニウム化合物を含有する、露光により酸を発生する酸発生剤成分とを含んでなることを特徴とするホトレジスト組成物である。

[0013] また、本願第2の発明は、本願第1の発明のホトレジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を形成し、選択的に露光し、上記露光後に加熱及び現像を施し、レジストパターンを形成することを特徴とするレジストパターン形成方法である。

以上述べたことと、本発明のその他の目的、特徴、利点を、以下の発明の詳細な説明から明らかにする。

発明の効果

- [0014] 本発明により、高解像性を維持しつつ、フッ素(F)を導入したポリマーと従来のフッ素化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとするオニウム塩とを含むホトレジスト組成物の欠点とされていたレジストパターンの矩形性および膜減りを改善することができる。

発明を実施するための最良の形態

- [0015] 以下に、本発明の実施形態について説明する。

上記構成の本発明にかかるホトレジスト組成物におけるベースポリマーである(A)重合体成分(以下、(A)成分という)は、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分である。(A)成分は、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)有し、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分であれば、限定されるものではないが、好ましくは酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体成分(ポジ型)である。

- [0016] 酸の作用によりアルカリ可溶性が変化するとは、露光部における該重合体の変化である。露光部にてアルカリ可溶性が増大すれば、露光部はアルカリ可溶性となるため、ポジ型レジストとして用いられる。他方、露光部にてアルカリ可溶性が減少すれば、露光部はアルカリ不溶性となるため、ネガ型レジストとして用いられる。

- [0017] 上記(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)とは、上記(i)と(ii)をともに有する有機基が脂肪族環式基に結合しており、該環式基を構成単位中に有するものであればよい。

- [0018] 上記脂肪族環式基としては、例えば、シクロペンタン、シクロヘキサン、ビスシクロアルカン、トリシクロアルカン、テトラシクロアルカンなどの単環又は多環式炭化水素から1個又は複数個の水素原子を除いた基などが挙げられる。

- [0019] 上記多環式炭化水素としては、より具体的には、例えば、アダマンタン、ノルボルナン、イソボルナン、トリシクロデカン、テトラシクロデカンなどのポリシクロアルカンから

1個又は複数個の水素原子を除いた基などが挙げられる。これらの中でもシクロペンタン、シクロヘキサン、ノルボルナンから水素原子を除くことにより誘導される基が工業上好ましい。

[0020] 上記(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基としては、例えば、フッ素原子又は低級アルキル基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものが挙げられる。具体的には、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基などが挙げられるが、工業的には、フッ素原子やトリフルオロメチル基が好ましい。

[0021] 上記(ii)アルコール性水酸基としては、例えば、単にヒドロキシル基であってもよいし、ヒドロキシ基を有するアルキルオキシ基、アルキルオキシアルキル基又はアルキル基のようなアルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有アルキル基等であってもよい。上記アルキルオキシ基、上記アルキルオキシアルキル基又は上記アルキル基としては、例えば、低級アルキルオキシ基、低級アルキルオキシ低級アルキル基、低級アルキル基等が挙げられる。

[0022] 上記低級アルキルオキシ基としては、具体的には、例えば、メチルオキシ基、エチルオキシ基、プロピルオキシ基、ブチルオキシ基等が挙げられる。上記低級アルキルオキシ低級アルキル基としては、具体的には、例えば、メチルオキシメチル基、エチルオキシメチル基、プロピルオキシメチル基、ブチルオキシメチル基等が挙げられる。上記低級アルキル基としては、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等が挙げられる。

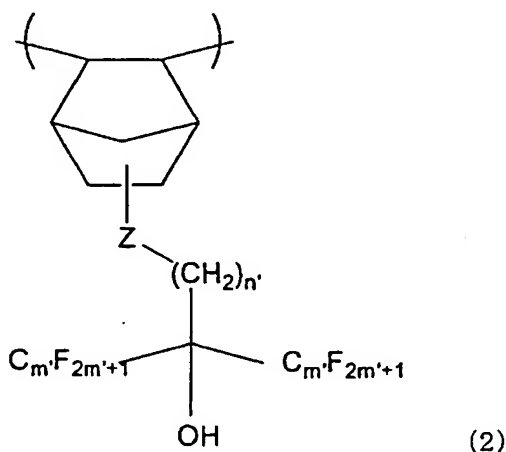
[0023] また、上記(ii)アルコール性水酸基としては、アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基、又はアルコール性水酸基含有アルキル基における上記アルキルオキシ基、上記アルキルオキシアルキル基又は上記アルキル基における水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換されたものでもよい。好ましくは、上記アルコール性水酸基含有アルキルオキシ基又はアルコール性水酸基含有アルキルオキシアルキル基におけるそれらのアルキルオキシ部の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたものである。上記アルコール性水酸

基含有アルキル基において、好ましくはそのアルキル基における水素原子の一部がフッ素原子で置換されたもの、すなわち、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基である。

[0024] 上記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基としては、例えば、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、2-ビス(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシ-エチルオキシ基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 基、3-ビス(トリフルオロメチル)-3-ヒドロキシ-プロピルオキシ基等が挙げられる。上記アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基としては、例えば、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CH}_2-$ 基等が挙げられる。上記アルコール性水酸基含有フルオロアルキル基としては、例えば、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2-$ 基、2-ビス(トリサフルオロメチル)-2-ヒドロキシ-エチル基、 $(\text{HO})\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基、3-ビス(トリフルオロメチル)-3-ヒドロキシ-プロピル基等が挙げられる。

[0025] これらの(i)や(ii)の基は、上記脂肪族環式基に直接結合していればよい。特に、(a1)構成単位がアルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシ基、アルコール性水酸基含有フルオロアルキルオキシアルキル基又はアルコール性水酸基含有フルオロアルキル基がノルボルネン環に結合し、該ノルボルネン環の2重結合が開裂して形成される下記一般式(2)で表される単位が透明性とアルカリ可溶性及び耐ドライエッチング性に優れ、また工業的に入手しやすく好ましい。

[0026] [化2]



[0027] 一般式(2)中、Zは、酸素原子、オキシメチレン基($-\text{O}(\text{CH}_2)_2-$)、または単結合であり、 n' と m' は、それぞれ独立して1〜5の整数である。

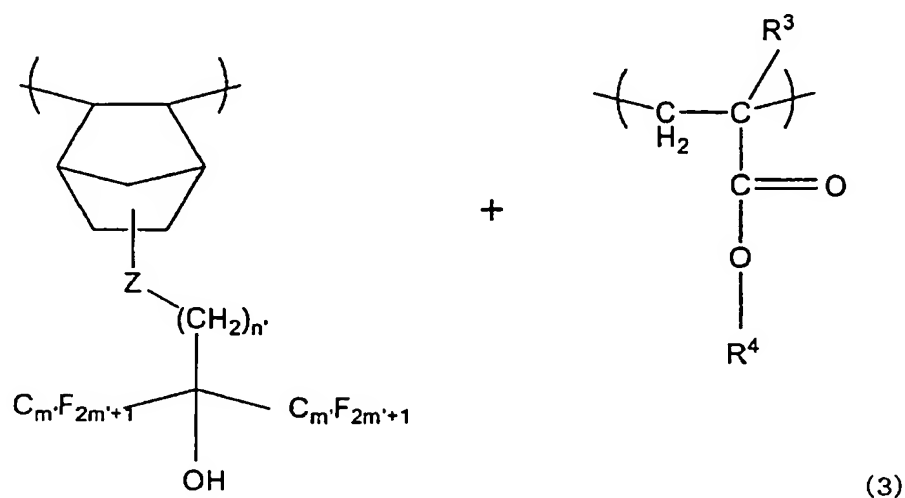
[0028] そして、そのような(a1)単位と組み合わせて用いられる重合体単位は、これまで公知のものであれば、特に限定されない。ポジ型の酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体成分(A-1)として用いる場合、公知の酸解離性溶解抑制基を有する(メタ)アクリルエステルから誘導される構成単位(a2)が解像性に優れるので好ましい。

[0029] このような構成単位(a2)としては、例えば、tert-ブチル(メタ)アクリレート、tert-アミル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸の第3級アルキルエステルから誘導される構成単位が挙げられる。

[0030] そして、本発明の(A)成分は、さらに重合体の透明性を向上させるフッ素化アルキレン構成単位(a3)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が増大する重合体成分(A-2)であってもよい。このような構成単位(a3)を含むことにより、透明性がさらに向上する。該構成単位(a3)としては、テトラフルオロエチレンから誘導される単位が好ましい。

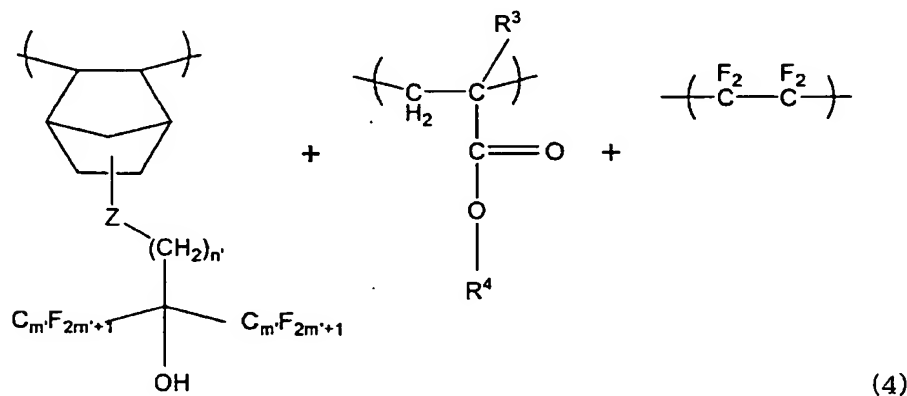
[0031] 以下に、重合体成分(A-1)と重合体成分(A-2)を表す一般式(3)および(4)を示す。

[0032] [化3]



[0033] 一般式(3)中、Zは、酸素原子、オキシメチレン基($-\text{O}(\text{CH}_2)-$)、または単結合であり、 n' と m' は、それぞれ独立して1-5の整数である。一般式(3)中、 R^3 は水素原子またはメチル基であり、 R^4 は酸解離性溶解抑制基である。

[0034] [化4]



[0035] 一般式(4)中、Z、 n' 、 m' 、 R^3 および R^4 は上記一般式(3)の場合と同じである。

[0036] また、上記した一般式(2)を含む重合体成分(A-1)と重合体成分(A-2)とは、異なる構造式であるが、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位(a1)を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分の概念の中に含まれるものである。さらに、以下のような構成単位を有するものでもよい。

[0037] すなわち、構成単位(a1)において、(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)

アルコール性水酸基とが、脂肪族環式上にそれぞれ結合し、該環式基が主鎖を構成しているものである。

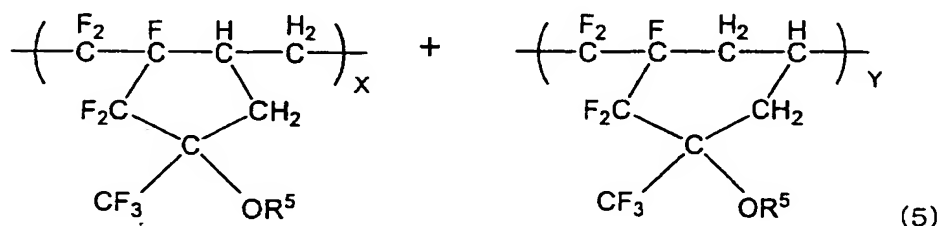
[0038] 上記(i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基としては、上記したものと同様なものが挙げられる。また、上記(ii)アルコール性水酸基とは、単にヒドロキシル基である。

[0039] このような単位を有する(A)成分は、水酸基とフッ素原子を有するジエン化合物の環化重合により形成される。上記ジエン化合物としては、透明性、耐ドライエッチング性に優れる5員環や6員環を有する重合体を形成しやすいヘプタジエンが好ましく、さらには、1, 1, 2, 3, 3-ペンタフルオロ-4-トリフルオロメチル-4-ヒドロキシ-1, 6-ヘプタジエン($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{C}(\text{CF}_3)(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)の環化重合により形成される重合体成分が工業上最も好ましい。

[0040] 酸の作用によりアルカリ可溶性が増大するポジ型の重合体成分(A-3)として用いる場合、そのアルコール性水酸基の水素原子が酸解離性溶解抑制基で置換された構成単位(a4)を含んでなる重合体成分が好ましい。その酸解離性溶解抑制基としては、鎖状、分岐状又は環状の炭素数1-15のアルキルオキシメチル基が、酸の解離性から好ましく、特にメトキシメチル基のような低級アルコキシメチル基が解像性とパターン形状に優れ好ましい。なお、該酸解離性溶解抑制基は全体の水酸基に対して、10-40%、好ましくは15-30%の範囲であると、パターン形成能に優れ好ましい。

[0041] 以下に、重合体成分(A-3)を表す一般式(5)を示す。

[0042] [化5]



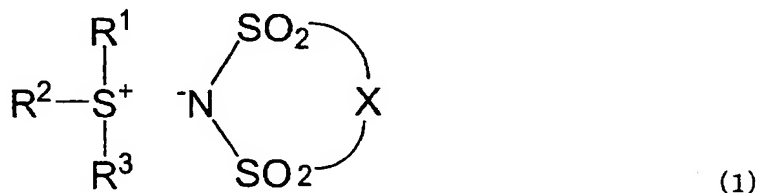
[0043] 一般式(5)中、 R^5 は水素原子またはC1-C15のアルキルオキシメチル基であり、特にメトキシメチル基が好ましい。 x 、 y はそれぞれ10-50モル%の範囲である。また、アルコール性水酸基の水素原子の保護率が異なった樹脂を混合して用いても良い。

[0044] このような(A)成分は、公知の方法によって合成できる。また、上記(A)成分の樹脂のGPCによるポリスチレン換算質量平均分子量は、特に限定するものではないが、好ましくは5000～80000、さらに好ましくは8000～50000である。

[0045] また、(A)成分は、1種または2種以上の樹脂から構成することができる。具体的には、例えば、上述の(A-1)、(A-2)、及び(A-3)から選ばれる幾つかを2種以上混合して用いることができる。さらに、他に従来公知のホトレジスト組成物用樹脂を混合して用いることもできる。

[0046] 本発明は、(B)酸発生剤成分(以下、(B)成分という)が、下記一般式(1)で表されるスルホニウム化合物(以下、スルホニウム化合物(I)という)を含有することを特徴とするものである。

[0047] [化6]



[0048] 一般式(1)中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された直鎖状または分岐状のアルキレン基である。上記アルキレン基の炭素数は2～6であり、好ましくは3～5、最も好ましくは3である。Xのアルキレン基の炭素数が小さいほどレジスト溶媒への溶解性が良好であるため好ましい。

[0049] また、Xのアルキレン基において、フッ素原子で置換されている水素原子の数が多いほど、酸の強度が強くなり、200nm以下の高エネルギー光や電子線に対する透明性が向上するので好ましい。上記アルキレン基またはアルキル基中のフッ素原子の割合、すなわちフッ素化率は、好ましくは70～100%、さらに好ましくは90～100%であり、最も好ましくは、全ての水素原子がフッ素原子で置換されたパーフルオロアルキレン基またはパーフルオロアルキル基である。

[0050] 一般式(1)中、 R^1 ～ R^3 はそれぞれ独立にアリール基またはアルキル基を表す。 R^1 ～ R^3 のうち、少なくとも1つはアリール基を表す。 R^1 ～ R^3 のうち、2以上がアリール基であることが好ましく、 R^1 ～ R^3 のすべてがアリール基であることが最も好ましい。 R^1 ～ R^3

のアリール基としては、特に制限はなく、例えば、炭素数6〜20のアリール基であつて、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等で置換されていてもされていなくてもよいフェニル基、ナフチル基が挙げられる。安価に合成可能なことから、炭素数6〜10のアリール基が好ましい。

[0051] 一般式(1)中、 R^1 〜 R^3 のアルキル基としては、特に制限はなく、例えば炭素数1〜10の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基等が挙げられる。解像性に優れる点から、炭素数1〜5であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ノニル基、デカニル基等が挙げられる。これらの中でも解像性に優れ、また安価に合成可能なことから好ましいものとして、メチル基を挙げることができる。これらの中で、 R^1 〜 R^3 はすべてフェニル基であることが最も好ましい。

[0052] 本発明において、(B)成分は、高解像性、レジストパターン形状、膜減り抑制効果に優れることから、スルホニウム化合物(I)を含むことが必須である。(B)成分に含まれるスルホニウム化合物(I)は、一種でも複数種であつてもよい。

[0053] (B)成分中、スルホニウム化合物(I)から選ばれる化合物の合計の割合は、(B)成分全体量に対して25〜100質量%が好ましく、30〜100質量%がより好ましい。25質量%以上であることにより、本発明の効果が充分なものとなる。

[0054] 本発明において、(B)成分は、さらに、従来化学増幅型のレジストにおいて使用されている公知の酸発生剤を含有してもよい。酸発生剤としては、これまでヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩、オキシムスルホネート類、ビスアルキルまたはビスアリールスルホニルジアゾメタン類、ニトロベンジルスルホネート類、イミノスルホネート類、ジスルホン類など多種のものが知られている。従って、このような公知の酸発生剤から特に限定せずに用いることができる。その中でも、特にフッ化アルキルスルホン酸イオンをアニオンとして含むオニウム塩(以下、オニウム塩系酸発生剤という)は、発生する酸の強度が強いことから、好適に用いることができる。かかるオニウム塩系酸発生剤のカチオンとしては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*tert*-ブチル基などの低級アルキル基;メトキシ基、エトキシ基などの低級アルコ

キシ基などで置換されていてもよいモノまたはジフェニルヨードニウム;モノ、ジ、またはトリフェニルスルホニウム;ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムなどが好ましい。

[0055] また、かかるオニウム塩系酸発生剤のアニオンは、炭素数1〜7、より好ましくは炭素数1〜3の直鎖状のアルキル基の水素原子の一部、または全部がフッ素原子で置換されたフッ化アルキルスルホン酸イオンが、安全性が高いことから好ましい。炭素数が7以下であることにより、スルホン酸としての強度も高くなる。

[0056] また、上記フッ化アルキルスルホン酸イオンのフッ素化率(アルキル基中のフッ素原子の割合)は、好ましくは10〜100%、さらに好ましくは50〜100%である。特に水素原子をすべてフッ素原子で置換したものが、酸の強度が強くなるので好ましい。このようなものとしては、具体的には、トリフルオロメタンスルホネート、ヘプタフルオロプロパンスルホネートなどが挙げられる。

[0057] このようなオニウム塩系酸発生剤の具体例としては、ジフェニルヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロプロパンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウムのトリフルオロメタンスルホネートまたはノナフルオロプロパンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはトリフェニルスルホニウムのノナフルオロプロパンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはトリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのノナフルオロプロパンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはジメチル(4-ヒドロキシナフチル)スルホニウムのノナフルオロプロパンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、モノフェニルジメチルスルホニウムのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはモノフェニルジメチルスルホニウムのノナフルオロプロパンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルモノメチルスルホニウムのヘプタフルオロプロパンスルホネートまたはジフェニルモノメチルスルホニウムのノナフルオロプロパンスルホネート。

スルホネートなどが挙げられる。これらのオニウム塩系酸発生剤は1種単独で、または2種以上混合して用いることができる。

[0058] (B)成分としてオニウム塩系酸発生剤をスルホニウム化合物(I)から選ばれる少なくとも1種と混合して用いる場合、オニウム塩系酸発生剤の割合は、(B)成分全体量に対して、10〜75質量%が好ましく、30〜70質量%がより好ましい。上記範囲内のオニウム塩系酸発生剤を配合することにより、LER(ラインエッジラフネス)や現像欠陥等が生じにくいものとなる。また、オニウム塩系酸発生剤とスルホニウム化合物(I)から選ばれる少なくとも1種との混合比率(質量比)は1:9〜9:1、好ましくは1:5〜5:1、最も好ましいのは1:2〜2:1である。上記の比率で酸発生剤を混合して用いることで、LERや現像欠陥が生じにくいものとなる。なお、「LER」とは、現像後のレジストパターンにおいて、例えばラインアンドスペースパターンの側壁に形成される不均一な凹凸を意味する。

[0059] (B)成分は、(A)成分100質量部に対して0.1〜30質量部、好ましくは0.5〜20質量部、さらに好ましくは1〜10質量部の割合で用いられる。下限値未満では像形成がなされず、30質量部をこえると均一な溶液となりにくく、保存安定性が低下するおそれがある。

[0060] 本発明のポジ型レジスト組成物は、材料を(C)有機溶剤(以下、(C)成分という)に溶解させて製造することができる。(C)成分としては、使用する各成分を溶解し、均一な溶液とすることができるものであればよく、従来、化学増幅型レジストの溶剤として公知のものの中から任意のものを1種または2種以上適宜選択して用いることができる。

[0061] 具体的には、例えば、 γ -ブチロラクトン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノンなどのケトン類や、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール、またはジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテルなどの多価アルコール類およびそれらの誘導体や、ジオキサンのような環式

エーテル類や、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチルなどのエステル類などを挙げることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよく、2種以上の混合溶剤として用いてもよい。

[0062] 使用量は特に限定されないが、基板等に塗布可能な濃度、一般的にはレジスト組成物の固形分濃度2〜20質量%、好ましくは5〜15質量%の範囲内とされる。

[0063] 本発明のポジ型レジスト組成物には、レジストパターン形状、引き置き経時安定性 (post exposure stability of the latent image formed by the pattern wise exposure of the resist layer) などを向上させるために、さらに任意の成分として、(D) 含窒素有機化合物 (以下、(D) 成分という) を配合させることができる。この (D) 成分は、既に多種多様なものが提案されているので、公知のものから任意に用いれば良いが、アミン、特に第2級脂肪族アミンや第3級脂肪族アミンが好ましい。

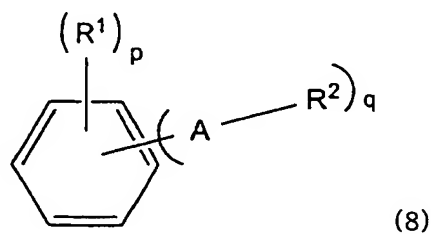
[0064] ここで、脂肪族アミンとは、炭素数15以下のアルキルまたはアルキルアルコールのアミンを言い、この第2級や第3級アミンの例としては、トリメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリデカニルアミン、トリドデシルアミン、トリテトラデカニルアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなどが挙げられるが、特にトリエタノールアミン、トリイソプロパノール等の第3級アルカノールアミンが好ましい。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。(D) 成分は、(A) 成分100質量部に対して、通常0.01〜5.0質量部の範囲で用いられる。

[0065] また、上記 (D) 成分との配合による感度劣化を防ぎ、またレジストパターン形状、引き置き経時安定性等の向上の目的で、さらに任意の成分として、(E) 有機カルボン酸またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体 (以下、(E) 成分という) を含有させることができる。なお、(D) 成分と (E) 成分は併用することもできるし、いずれか1種のみを用いることもできる。

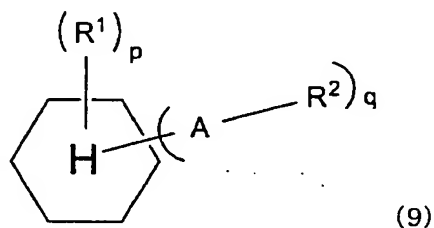
[0066] 上記有機カルボン酸としては、例えば、マロン酸、クエン酸、リンゴ酸、コハク酸、安息香酸、サリチル酸などが好適なものとして挙げられる。

- [0067] 上記リンのオキソ酸若しくはその誘導体としては、例えば、リン酸、リン酸ジ-n-ブチルエステル、リン酸ジフェニルエステルなどのリン酸またはそれらのエステルのような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエステル、ホスホン酸-ジ-n-ブチルエステル、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエステル、ホスホン酸ジベンジルエステルなどのホスホン酸およびそれらのエステルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸などのホスフィン酸およびそれらのエステルのような誘導体が挙げられる。これらの中で特にサリチル酸、フェニルホスホン酸が好ましい。
- [0068] (E)成分は、(A)成分100質量部当り0.01〜5.0質量部の割合で用いられる。
- [0069] さらに、フッ素原子を有する溶解抑止剤を加えてもよい。具体的には、例えば、少なくともひとつのフッ素原子が結合し、かつ酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が増加する好ましくは分子量100以上500以下の低分子量フェノール、アルコールあるいはカルボン酸化合物における上記フェノール、アルコールあるいはカルボン酸の水酸基の水素原子の一部を酸に不安定で、アルカリに対する溶解抑制能を有する置換基(酸解離性溶解抑制基)で置換した化合物を挙げることできる。
- [0070] このような酸解離性置換基としては、例えば、第3級アルキル基、第3級アルコキシカルボニル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、鎖状又は環状のアルコキシアルキル基等を挙げることができる。
- [0071] 具体的には、例えば、tert-ブチル基のような第3級アルキル基、tert-ブトキシカルボニル基のような第3級アルコキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、第3級アルコキシカルボニルアルキル基、メキシメチル基、tert-アミルオキシメチル基、4-tertブチルーシクロヘキシルオキシメチル基のような鎖状、分岐状又は環状の炭素数1〜15のアルキルオキシメチル基等が挙げられる。
- [0072] このような化合物としては、例えば、一般式(8)および(9)で表される化合物を挙げることができる。

[0073] [化7]



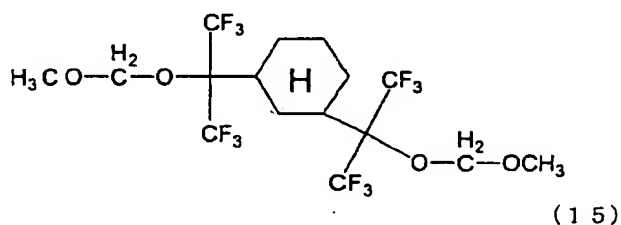
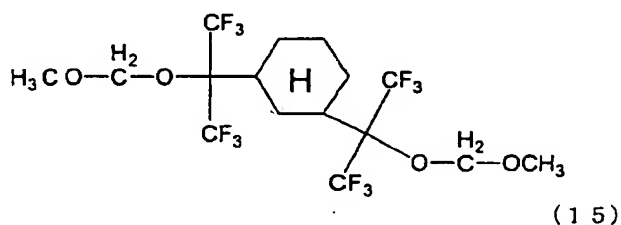
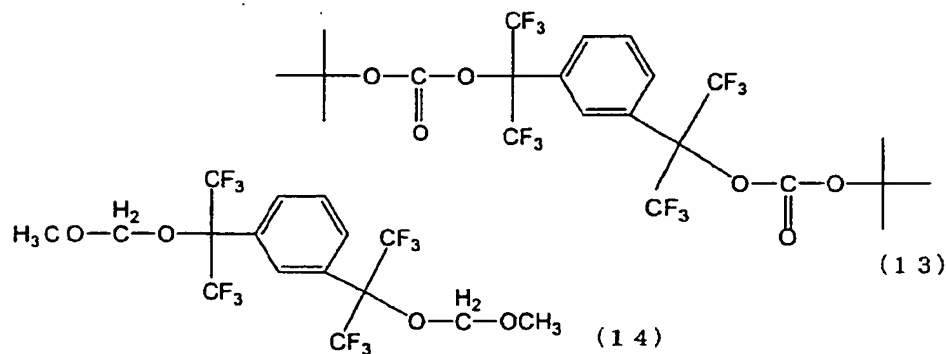
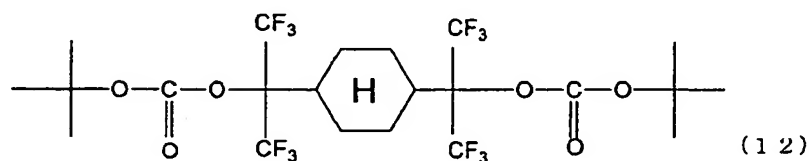
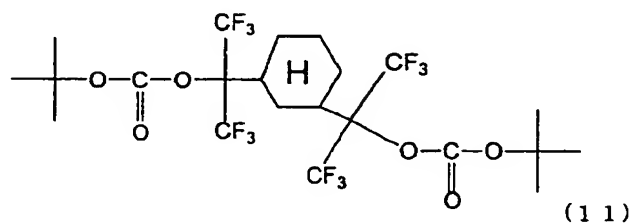
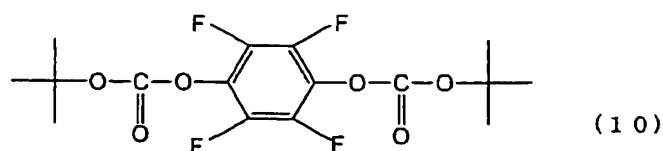
[0074] [化8]



[0075] 一般式(8)および(9)中、 R^1 は水素原子、アルキル基、アルコキシル基、フッ素原子であり、 R^2 は酸解離性溶解抑制基、 A は $-C(CF_n)_{2n+1}-$ 、 $-(CF_m)_{2m+1}-O-CO-O-$ 、 $-(CF_m)_{2m+1}-O-$ 、又は $-O-CO-O-$ であり、 n 、 m 、 p 及び q はそれぞれ独立して1～4の整数である。但し、 A が $-O-CO-O-$ のときは、 R^1 はフッ素原子である。

[0076] これら一般式で示される化合物の具体例としては、下記化学式(10)～(15)で表される化合物等を挙げることができる。

[0077] [化9]



[0078] また、その他の具体的な化合物としては、例えば、3, 3', 5, 5'-テトラフルオロ[(1, 1'-ビフェニル)-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル]、4, 4'-[2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン]ビスフェノール-4, 4'-ジ-tert-ブトキシカルボニル、2-トリフルオロメチルベンゼンカルボン酸1, 1-tert-ブチルエステル、2-トリフルオロメチルシクロヘキサンカルボン酸-tert-ブチルエステル等が挙げられる。

[0079] これらの中でも、上記(10)～(15)で表される化合物は、透明性が高く、微細なパターン形状の矩形性に優れることから、好ましい。

- [0080] 上記酸解離性溶解抑制基 R^2 は、鎖状、分岐状又は環状の炭素数1〜15のアルキルオキシメチル基又は第3級アルキル基が好ましい。中でも、上記化学式(13)や(14)で表される化合物が好ましい。
- [0081] 本発明にかかるホトレジスト組成物における溶解抑止剤の添加量は、主成分ポリマー(A)成分100質量部に対して、2〜30質量部、好ましくは3〜10質量部が適当である。溶解抑止剤の添加量が2質量部を下回ると溶解抑止効果が認められない。逆に添加量が30質量部を超えると、レジストの耐熱性が低下してしまう。
- [0082] 上記溶解抑止剤は、フッ素原子を含有することにより、157nm波長光に対する透明性が格段に向上し、解像性が向上する。
- [0083] また、本発明のホトレジスト組成物には、さらに所望により混和性のある添加剤、例えば、レジスト膜の性能を改良するための付加的樹脂、塗布性を向上させるための界面活性剤、溶解抑制剤、可塑剤、安定剤、着色剤、ハレーション防止剤などを添加含有させることができる。
- [0084] 本発明のレジストパターンを形成する方法は、上記説明したホトレジスト組成物を用いて、通常のリソグラフィプロセスによりレジストパターンを形成するものである。そのような方法とは、まず、基板上にホトレジスト組成物を回転塗布などにより塗布して、乾燥させレジスト膜を形成する。次いで、マスクパターンを介して選択的に露光し、露光後加熱する。最後にアルカリ水溶液にて現像し、レジストパターンが形成される。なお、さらにポストバーク処理を必要に応じて行ってもよい。光源としては、 F_2 エキシマレーザー光が好ましい。
- [0085] 上記基板には、有機又は無機の反射防止膜、 $SiON$ 、窒化ケイ素(SiN)、四窒化三ケイ素(Si_3N_4)等の各種薄膜を設けた基板を用いることができる。また、露光に用いる波長は、特に限定されず、 ArF エキシマレーザー、 KrF エキシマレーザー、 F_2 エキシマレーザー、EUV(極紫外線)、VUV(真空紫外線)、EB(電子線)、X線、軟X線等の放射線を用いることができる。本発明にかかるレジスト組成物は、特に、 F_2 エキシマレーザーに対して有効である。

実施例 1

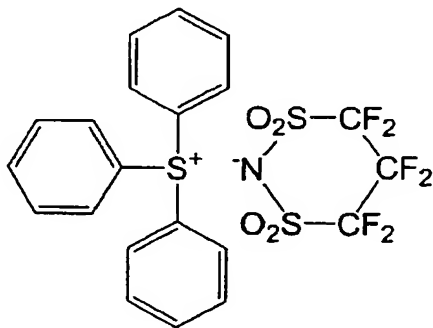
- [0086] 以下、本発明を実施例により説明する。以下に説明する実施例は、本発明を好適

に説明する例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

[0087] <実施例1>

フッ素含有ポリマー(上記一般式(5)の R^5 の20%がメキシメチル基で保護されたもので、 $X:Y=50:50$ (モル比))100質量部と、下記化学式(16)で表される酸発生剤5質量部と、トリエタノールアミン0.1質量部と、サリチル酸0.1質量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)1300質量部に投入し、混合して、ホトレジスト組成物を得た。

[0088] [化10]



(16)

[0089] レジスト膜を形成するための基板として、SiONの薄膜が形成されたシリコンウェーハを用いた。この基板上に、前述のホトレジスト組成物をスピコートニングにより均一に塗布し、90℃で90秒間加熱し、乾燥させて、180nmの膜厚のレジスト膜を得た。

[0090] 上記レジスト膜に F_2 エキシマレーザー露光装置(Exitech社製 NA=0.85、1/2輪帯)を用いて F_2 エキシマレーザー(波長157nm)をマスクを介して選択的に露光した。

[0091] 上記選択的露光後、120℃にて90秒間加熱した後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38重量%濃度の溶液でパターンの現像を行った。現像温度は23℃、現像時間は60秒間であった。現像後、脱イオン水にて洗浄を行い、乾燥した。

[0092] 走査型電子顕微鏡(SEM)により確認したところ、基板には、200nmPitchのライン・アンド・スペース(1:1.5)のパターンが形成された(ライン部が80nm、スペース部が120nm)。この時の感度は $24.6\text{mJ}/\text{cm}^2$ であった。このパターンのラインの断面形状を観察したところ、はっきりした矩形を呈していた。また、膜減りは認められな

かった。

[0093] <比較例1>

上記化学式(16)で表される酸発生剤の代わりに、トリフェニルスルホニウムノナフルオロブタンスルホネート5.0質量部用いたこと以外は、実施例1と同様にして、パターンの形成を試みた。

[0094] 走査型電子顕微鏡(SEM)により確認したところ、基板上には、200nmPitchのライン・アンド・スペース(1:1.5)のパターンが形成された(ライン部が80nm、スペース部が120nm)が、レジストパターンのTOPが丸みを帯びており、膜減りが認められた。この時の感度は12.0mJ/cm²であった。

産業上の利用可能性

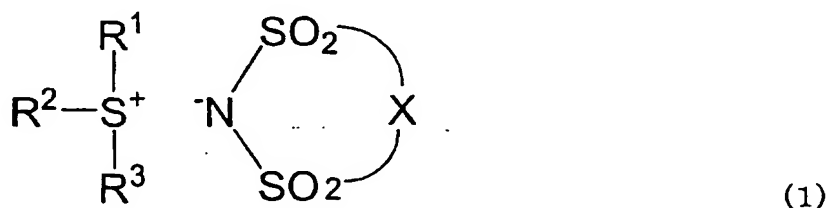
[0095] 以上のように、本発明にかかるホトレジスト組成物およびレジストパターン形成方法は、リソグラフィーによる半導体集積回路のパターニングに有用であり、特に、F₂エキシマレーザー光を用いた微細パターニングに適している。

請求の範囲

- [1] (A) (i)フッ素原子又はフッ素化アルキル基と(ii)アルコール性水酸基とを共に有する脂肪族環式基を持つアルカリ可溶性の構成単位を含んでなる、酸の作用によりアルカリ可溶性が変化する重合体成分と、

(B) 下記、一般式(1)

[化1]



[式中、Xは、少なくとも1つの水素原子がフッ素原子で置換された炭素数2～6のアルキレン基を表し； R^1 ～ R^3 は、それぞれ独立に、アリール基またはアルキル基を表し、 R^1 ～ R^3 のうち少なくとも1つはアリール基を表す]

で表される少なくとも1種のスルホニウム化合物を含有する、露光により酸を発生する酸発生剤成分と、を含んでなることを特徴とするホトレジスト組成物。

- [2] さらに、含窒素有機化合物を含有する請求項1に記載のホトレジスト組成物。
- [3] さらに、有機カルボン酸、またはリンのオキソ酸若しくはその誘導体を含有する請求項1に記載のホトレジスト組成物。
- [4] 請求項1に記載のホトレジスト組成物を基板上に塗布して、レジスト膜を形成し、選択的に露光し、前記露光後に加熱及び現像を施し、レジストパターンを形成する方法。
- [5] 前記基板が、SiON膜を設けた基板であることを特徴とする請求項4に記載のレジストパターンを形成する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ G03F7/004, 7/039, H01L21/027		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl ⁷ G03F7/004, 7/039, H01L21/027		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-171363 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 20 June, 2003 (20.06.03), Claims 1 to 10; examples 1, 2, 3 (Family: none)	1, 2, 4 3, 5
Y	JP 2003-330196 A (JSR Corp.), 19 November, 2003 (19.11.03), Claim 1; Par. Nos. [0120], [0134], [0137] to [0145] (Family: none)	1-5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 February, 2005 (01.02.05)		Date of mailing of the international search report 22 February, 2005 (22.02.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-145962 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 22 May, 2002 (22.05.02), Claims 1, 3, 4; Par. Nos. [0059], [0069], [0085], [0092] to [0111] (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-292547 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 15 October, 2003 (15.10.03), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0050], [0060] & US 2003/0194645 A1	1-5
Y	JP 2002-268226 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 18 September, 2002 (18.09.02), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0071], [0086], [0111] to [0117] (Family: none)	1-5
Y	JP 2003-89708 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 28 March, 2003 (28.03.03), Claims 1 to 10; Par. Nos. [0075], [0089], [0112] to [0137] & US 2003/0082479 A1	1-5
Y	US 2003/0194644 A1 (Hatakeyama et al.), 16 October, 2003 (16.10.03), Par. Nos. [0063], [0118] to [0120], [0152]; Claims 1 to 7 & JP 2004-4697 A	1-5
Y	US 2003/0194639 A1 (Miya et al.), 16 October, 2003 (16.10.03), Par. Nos. [0101], [0197], [0218] to [0231]; Claims 1 to 16 & JP 2004-4561 A	1-5
Y	JP 2003-261529 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 19 September, 2003 (19.09.03), Claim 2; Par. No. [0019] & US 2003/0207201 A1	1-5
A	JP 2000-292917 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 20 October, 2000 (20.10.00), Claims 9, 10; Par. No. [0054] (Family: none)	2,3,5
A	JP 2002-357903 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims 1, 7, 8; Par. No. [0015] (Family: none)	2,3,5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/017719

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-287884 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 06 July, 2003 (06.07.03), Claims 1, 8, 13 (Family: none)	1
E, Y	JP 2004-354954 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Claim 1; Par. Nos. [0065] to [0069] (Family: none)	1-5